

## 強制振動子法による ポーラス Si の格子振動の解析

伊藤孝\* 橋本明弘\*\* 山本嵩勇\*\*

### Numerical Analysis on the Lattice Vibrations of Porous Si

Takashi ITOH, Akihiro HASHIMOTO, and Akio YAMAMOTO

(Received Aug. 31, 1995)

Numerical analysis on the lattice vibration of porous Si have been performed. Two significant models on the light emission mechanisms of porous Si films, the quantum size effect and the quantum sponge models, have been analyzed by a new numerical method which is based on mechanical resonance to extract pure vibrational eigenmodels for very large systems. The simulation results indicate that the lattice vibrations in the quantum sponge model show the remarkably different properties due to the random structures from the quantum size effect model such as the spatial localizations of the lattice vibrations. Difference of the temperature dependence of heat capacitance calculated from the phonon density of states between the two models are also discussed.

#### 1. 研究の背景及び目的

陽極化成法により多孔質化した Si(ポーラス Si)は、赤外域の禁止帯幅を有する間接遷移型半導体である Si が、量子サイズ効果により室温で高効率の可視発光をする<sup>1)</sup>ことから、新しい可視発光デバイスの材料として注目されている。しかしながら、ポーラス Si の光学的特性は、陽極化成条件や化成後の表面処理などに大きく依存する。したがって、特性の安定した高性能な発光デバイスを作製するためにはポーラス Si の発光機構を解明し、材料を制御する必要がある。これまでの研究により発光機構のモデルとして、量子サイズ効果<sup>1)2)</sup>や量子スポンジモデル<sup>3)</sup>などが提案されている。しかしながら現在のところ、いずれのモデルにおいても PL スペクトルなどの多くの光学的特性を定性的に説明することはある程度可能であり、また、より定量的な議論は nm 程度の複雑な微細構造を有するポーラス Si ゆへの解析の困難さから<sup>4)</sup>発光機構モデルを特定するには至っておらず、結局、定説がないというのが現状である。

---

\*大学院工学研究科電子工学専攻（現在 三菱電機（株）北伊丹製作所） \*\*電子工学科

ところで、筆者らは、光学特性の解析から発光機構を検討していく過程で、発光時定数 $\tau$ の温度依存性の測定結果から、ポーラス Si の発光再結合過程が、電子及び正孔が表面・界面近傍の局在準位間をフォノンの助けを借りて遷移する過程であると考えられることを指摘した<sup>9)</sup>。すなわち、発光過程に格子振動が大きく関与しているものと考えられる。そこで、量子サイズ効果モデル及び量子スポンジモデルの両モデルにおいて、格子振動にどのような相違があるのかという問題は発光機構を解明する上でも重要な問題になるものと考えられる。

本報告では、以上述べたように、現在、発光機構として有力な候補である量子サイズ効果モデルと量子スポンジモデルの2つのモデルにおける格子振動に着目し、両者の格子振動の状態密度(DOS)及び格子振動モードパターンの相違を、複雑な系の格子振動の解析に大変有効な解析手法である「強制振動子法」<sup>8)</sup>を用いて明らかにした結果について述べる。

## 2. 解析に使用したモデル

前節で述べたように本研究では、格子振動系として、Si 微粒子による量子サイズ効果モデル及びパーコレーションネットワークによる量子スポンジモデルについて理論解析を行った。簡単のために、両モデルとも2次元正方格子上の構造を仮定する。両モデルの格子振動における特徴的な振る舞いは2次元正方格子構造においても十分に理解することができるものと考えられるからである。さらに、実際の系において表面・界面近傍が重要であることから、とりあえず2次元系における相違を明らかにすることは重要であると考えられる。また、実験結果から知られているように、格子歪みは存在しないものと仮定し、さらに表面に特有な表面原子の再配列構造は考慮に入れていない。ポーラス Si においては、ダングリングボンドが水素原子により終端されていると考えられるため、今回の解析においても表面 Si のダングリングボンドは全て水素原子で終端した状態を考えた。

### 2. 1. Si 微粒子モデル

図1に本報告で考えた量子サイズ効果モデルの基本となる Si 微粒子を示す。直径はおよそ3.3nmであり、Si の平均原子層間隔(1.66Å)<sup>9)</sup>から求めると直径上に20個の Si 原子が並んだ構造である。量子サイズ効果を仮定した計算により予想される3.3nmの球形 Si 微粒子の発光エネルギーは、およそ1.8eVであり<sup>9)</sup>、典型的なポーラス Si の発光波長域である。量子サイズ効果モデルではポーラス Si は、このような Si 微粒子が多数個連結した構造であると考えられている。そこでまず図1に示したような、Si 微粒子100個が、10×10の単純正方格子に配列している構造

について格子振動を解析した。この場合、Si 微粒子は隣接する Si 微粒子と6個の Si 原子同士で結合しているものとした。また、Si 微粒子同士の結合に関与した Si 原子の水素原子は取り除いた。

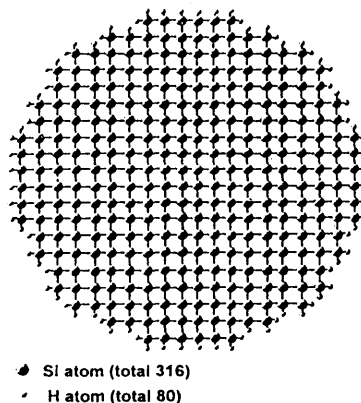


図1. Si 微粒子モデル

### 2. 2. 量子スポンジモデル

量子スポンジモデルは、フラクタル図形であるパーコレーションネットワークと関連づけられる<sup>12)</sup>。本研究で用いたパーコレーションネットワークは、以下に示すボンドパーコレーションと呼ばれる操作

によって作製した。

まず、ある任意の大きさを有する2次元正方格子を設定する。設定されたすべての格子点上に、ある存在確率  $p$  で原子を配置する。次に、すべての原子について、最近接原子（上下、もしくは左右）が存在する場合、原子同士をボンドで結合してクラスターを作製する。この状態で、最も原子数の多いクラスター以外は格子点上から削除する。以上述べたような一連の操作により残ったクラスターはパーコレーションネットワークを形成する。最後に、Si 原子のダングリングボンドを水素原子で終端する。このような操作によって形成した、パーコレーションネットワークの模式図を図2に示す。図より部分的に  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$  結合

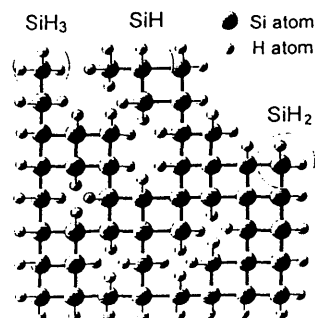


図2. パーコレーションネットワーク

が形成されていることがわかり、実際のポーラス Si における赤外吸収スペクトルにおける各結合における吸収と対応づけられる。

### 3. 強制振動子法

格子振動を扱うときに一般的に用いられるように、上述の2種類の2次元結晶を  $N$  個の原子がお互いに線形な応答をするバネで連結した系と考える。簡単のために、原子は、1つの方向のみに変位（例えば  $Z$  方向）するとする。変位方向を3次元化することは原理的には難しくない。通常、この系の解析をおこなうためには  $N \times N$  次元の力学的行列を対角化して固有値と固有ベクトルを計算しなければならない。この場合、計算に必要なメモリは  $N^2$  に比例するため、例えば 32Mbyte のメインメモリを有するコンピュータを使用する場合には、全原子数は約数 1000 個程度に限られてしまう。そこで、本研究では以下に示すように、Williams と Maris によって提案され、複雑かつ原子数の多い系の格子振動の解析に有効であると考えられる強制振動子法を用いた<sup>8)</sup>。

まず、初期条件として、系における全ての原子は最初止まっており（速度 0）、変位も 0 であるとする。さて、1 番目の原子のそれぞれに、外部から強制的に振動数  $\Omega$  の周期的な力

$$F_i = F_0 \sqrt{M_i} \cos(\phi_i) \quad (1)$$

を加える。ここで、 $F_0$  は定数で、 $M_i$  は原子の質量、 $\phi_i$  は 0 から  $2\pi$  までのランダムな値である。系に周波数  $\Omega$  の強制力を加えてから、時間  $t$  経過後、系の全エネルギー  $E$  は、外部から加えた力の振動数  $\Omega$  及び  $\Omega$  近傍における系の固有振動数  $\omega_\lambda$  を用いて、

$$E = \frac{1}{2} \sum_\lambda \left( \sum_i \frac{F_i e_i(\lambda)}{\sqrt{M_i}} \right)^2 \frac{\sin^2 \left\{ \left[ (\omega_\lambda - \Omega) / 2 \right] t \right\}}{(\omega_\lambda - \Omega)^2} \quad (2)$$

と表すことができる。ここで、 $e_i(\lambda)$  は固有モード  $\lambda$  に対するモードパターンを表している。また、(2) 式右辺において (1) 式から、

$$\left[ \sum_i \frac{F_i e_i(\lambda)}{\sqrt{M_i}} \right]^2 = \left[ \sum_i F_0 \cos(\phi_i) e_i(\lambda) \right]^2 \quad (3)$$

である。ここで、(3) 式右辺の  $\phi_i$  についてとりうるものが可能なすべての値で平均し、またモード

パターンの規格直交性を用いると、(3)式の右辺は、

$$\left[ \sum_l F_0 \cos(\phi_l) e_l(\lambda) \right]^2 = \frac{F_0^2}{2} \quad (4)$$

となる。このとき系のエネルギーの平均値(期待値)は、

$$\langle E \rangle = \frac{F_0^2}{4} \sum_{\lambda} \frac{\sin^2 \left\{ \left[ (\omega_{\lambda} - \Omega) / 2 \right] t \right\}}{(\omega_{\lambda} - \Omega)^2} \quad (5)$$

となる。

振動数  $\Omega$  近傍のわずかな固有モードのみが励起されるような十分に長い時間  $T$  経過後、(5)式は次のように  $\delta$  関数で近似でき、強制振動された系のエネルギーは  $\Omega$  におけるフォノンの状態密度と関係づけられる。

$$\langle E \rangle \approx \frac{\pi T F_0^2}{8} \sum_{\lambda} \delta(\omega_{\lambda} - \Omega) = \frac{\pi T F_0^2 N g(\Omega)}{8} \quad (6)$$

ここで、 $g(\Omega)$  はフォノンの状態密度である。従って、強制的な振動数  $\Omega$  の力が加わったとき、状態密度  $g(\Omega)$  は、

$$g(\Omega) = \frac{8 \langle E \rangle}{\pi T F_0^2 N} \quad (7)$$

から求めることができる。すなわち、系に周波数  $\Omega$  の強制力が加わったとき、系は十分長い時間が経過した後は  $\Omega$  近傍の固有モードのみ励起され、そのときのフォノンの状態密度は(6)式を数値計算した後(7)式を用いて求めることが可能である。

強制振動子法を用いた場合、必要なメモリは原子数  $N$  に対して  $N$  のオーダーである。つまり、32Mbyte のメモリで数 100 万個程度の原子を含む系を扱うことが可能である。これは、本研究で扱う複雑かつ原子数の多い系の解析の場合に大変有効である。

本研究の解析に用いた原子の質量及び各原子を結ぶ等価的なバネ定数を表 1 に示す。等価的なバネ定数は赤外線吸収分光スペクトルの実験結果に対応する Si-H, Si-Si の伸縮モードの振動数から見積もった。

表 1. 解析に用いた定数

水素原子の質量	$1.66 \times 10^{-27}$ (kg)
Si 原子の質量	$46.62 \times 10^{-27}$ (kg)
Si-H 結合のバネ定数	34.9 (N/m)
Si-Si 結合のバネ定数	2.836 (N/m)

## 4. 解析結果

### 4. 1. 水素終端した系の解析結果

解析するにあたって、原子数の違いによる効果を除くために両モデルの Si 原子数を一定とした。また、パーコレーションネットワークの存在確率は  $p=0.790$  であった。両モデルに対する格子振動の状態密度の解析結果を図 3 に示す。破線と実線は、それぞれ Si 微粒子モデルとパーコレーションネットワークモデルに対する結果を示しており、横軸は振動数、縦軸は状態密度(DOS)を表している。また、既に求められている 2 次元完全 Si 格子の解析結果も点線で示した。図 3 より明らかなよう

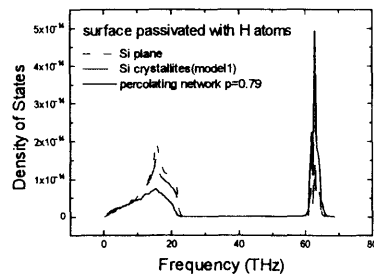


図 3. 状態密度の解析結果

に DOS の解析結果は、格子振動スペクトルが両モデルにおいて異なっていることを示している。また、振動スペクトルは、両モデルとも大きく分けて低振動数側と高振動数側の二つの領域を有することが分かる。

まず、63THz 近傍の高振動数側に存在するモードは、表面終端した水素原子が骨格となる Si 原子に比べておよそ  $1/28$  程度と軽い質量を有するために、水素原子近傍に生じる局在モードによるものであると考えられる。そこで、63THz の格子振動モードパターンについて解析した結果を図 4 に示す。図において○は Si 原子を示し、●は水素原子を表している。縦軸は各原子の平衡位置からの変位を示し、横軸はサイトの位置を示している。図より、明らかに Si 原子はほとんど変位していない、すなわち、Si 原子は振動数 63THz の振動に寄与していないことが分かるのに対し、水素原子は無秩序な方向と大きさに変位していることがわかる。ここで、水素原子が規則的な変位を示さないのは、本モデルにおいて最近接間同士の相互作用しか仮定していないために、水素原子同士が直接的な相互作用を持たない結果であると考えられる。以上より、高振動数側のモードは表面終端した水素原子近傍に存在する局在モードであり、フラクタルネットワークモデルにおいても Si 微粒子モデルにおいても存在が確認できる。また、高振動数側のモードの数は表面終端している水素原子数によって決定されるものと考えられる。

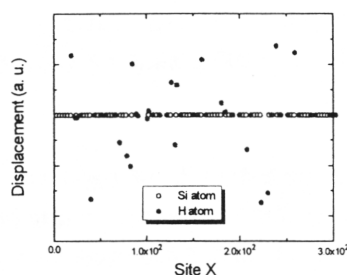


図 4. 高振動数側のモードパターン

次に、低振動数側のモードは、2次元完全正方格子 Si 結晶のスペクトルとの比較からわかるように、Si 原子骨格によるものである。図 3 より Si 微粒子モデルのスペクトルは、ほとんど 2次元 Si 完全正方格子結晶と同じ形状を有するのに対して、パーコレーションネットワークモデルにおける DOS のピークは低振動数にシフトしていることが分かる。この振動数の低周波側へのシフトは、パーコレーションネットワークの構造に起因しているものと考えられる。なぜならば、一方で、パーコレーションネットワークと同じ原子数を有している Si 微粒子は、内部に空格子点を持たないため、パーコレーションネットワーク構造に対して比較的強固な結晶構造を有しているものと考えられ、また、これが 2次元正方格子結晶のスペクトルと極めて類似している原因であると考えられるからである。さらに、各モデルにおける原子配列構造が格子振動に与える影響を調べるために、振動数 2THz の格子振動モードパターンを図 5 及び図 6 にそれぞれ示す。図より Si 微粒子モデルにおける格子振動は、計算に用いた

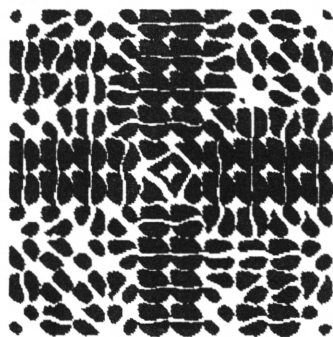


図 5. Si 微粒子のモードパターン

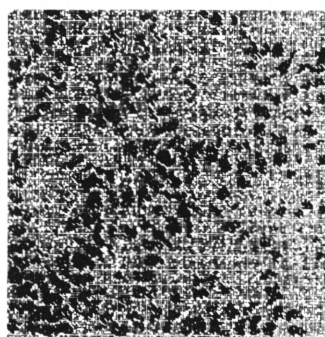


図 6. パーコレーションネットワークのモードパターン

空間全体に広がっているのに対して、パーコレーションネットワークモデルにおける格子振動はかなり局在していることが分かる。これは、パーコレーションネットワークにおけるランダムな原子配列に起因したフォノンの局在効果によるものと考えられる。

#### 4. 2. 水素終端しない系の解析結果

次に、Si 微粒子モデルについて微粒子の配列が格子振動に与える影響を詳細に調べるために、水素原子終端しない Si 原子骨格の状態密度を解析した。すなわち、100 個の Si 微粒子を正方構造(Model 1)と最密構造(Model 2)、及び配列の最も極端な例として一方向に全て並べた (wire)構造に配列した系の格子振動について解析を行った。各モデルに対する状態密度の解析結果を図 7 に示す。興味深いことに、全てのモデルに対する DOS の形状はほぼ一致しており、また、比較のために示した Si 2 次元完全正方格子結晶の DOS と非常に良く一致していることがわかる。さらに、Si 微粒子 1 個に対する状態密度の解析結果を図 8 に示す。図 8 に示したように、Si 微粒子 1 個の DOS は、2 次元 Si 完全正方格子結晶における DOS をほぼ再現していることが分かる。以上の結果から、今考えている Si 微粒子の大きさでは、Si 微粒子 1 個の内部に含まれる Si 原子により 2 次元 Si 完全正方格子結晶の DOS の形状をほぼ再現し、Si 微粒子同士の配列の仕方に大きく依存しない DOS 形状を有していることが分かった。

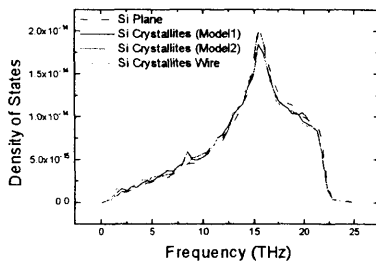


図 7. Si 微粒子モデルの DOS

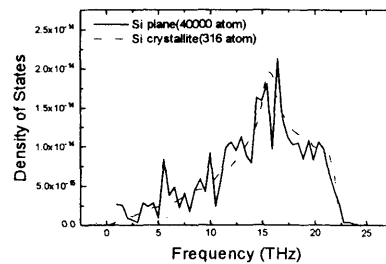


図 8. Si 微粒子 1 個の DOS

次に、パーコレーションネットワークにおいて、構造を決める主な要因である存在確率  $p$  に対する DOS の依存性を調べた。図 9 に、 $200 \times 200$  の正方格子空間における存在確率  $p=0.593, 0.670, 0.790, 0.900$  のパーコレーションネットワークの DOS を解析した結果を示す。ちなみに、存在確率  $p=0.593$  は正方格子上のサイトパーコレーションの臨界値である。また、比較のために、2 次元 Si 完全正方格子結晶に対する DOS も同時に示す。この場合には、上述の Si 微粒子モデルの解析結果とは異なり、存在確率の違いによって DOS の形状、また、ピーク位置に変化が現れることが分かる。図からも明らかのようにこの変化は、存在確率が低くなるほど顕著に現れ、DOS が低振動数側に移行していることが分かる。

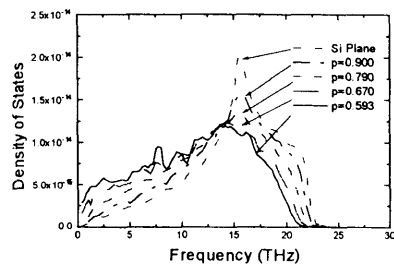


図 9. パーコレーションネットワークの状態密度

この低振動数側へのシフトは、存在確率が低いパーコレーションネットワークほど最近接 Si 原子と

4本の結合を持たないSi原子が増加しており、不飽和な結合を持つSi原子の増加により、高い振動数のモードが減少し、系の状態密度が低い振動モードに移行したためであると考えられる。

#### 4. 3. 比熱の比較

以上述べてきたように、Si微粒子モデル及び量子スポンジモデルの両モデルにおけるDOSの形状の相違が明らかになった。そこで、本節ではDOSを反映した物理量の例として格子比熱（格子比熱）を考える、一般的に、比熱は次式で表され、系の全エネルギーを温度で微分することにより求められる。

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = k_B \int \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} D(\omega) d\omega \quad (8)$$

ここで、 $\omega$ は振動数、 $D(\omega)$ は状態密度、 $k_B$ はボルツマン定数、 $\hbar$ はプランク定数、 $T$ は温度である。

図3に示したDOSの解析結果を(8)式に代入して求めた比熱の温度依存性を図10に示す。両モデルの比熱は、150 K以上の温度領域において明らかに異なった温度依存性を示し、その温度領域でSi微粒子モデルの比熱の方が温度にたいしてより大きく変化することがわかる。これは、図3からも分かるようにSi微粒子モデルにおいて表面終端した水素原子による高振動数側のDOSがパーコレーションネットワークのDOSより低くなっているためである。

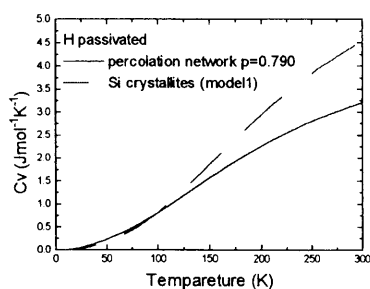


図10. 比熱の温度依存性

以上、両モデルにおける比熱の違いからも分かるように、比熱の温度依存性のようにDOSを反映している物理量、あるいはポーラスSi薄膜の格子振動のDOSを直接に精密測定できるならば、発光機構が量子サイズモデルであるのか、あるいは量子スポンジモデルであるのかという問題に対して、格子振動という立場から議論することが十分に可能であると考えられる。

## 5. まとめ

ポーラスSiの発光機構への関与が指摘されている格子振動について、Si微粒子モデル及び量子スポンジモデルを対象に強制振動子法による理論的解析を行った。発光機構として有力な候補である両モデルを解析した結果、両者の格子振動の状態密度及びモードパターンには明かな差異が認められた。さらに、量子スポンジモデルには、構造的ランダムさゆえに格子振動の局在化現象が顕著に生じていることがわかった。また、状態密度から直接求めることができる物理量の一つである比熱について検討した結果、両モデルにおいて比熱は異なった温度依存性を示すことがわかった。

以上の結果から、光学的特性のみの検討からでは特定することが現在のところ困難であると考えられるポーラスSiの発光機構について、格子振動という別の観点から新しい知見得ることが十分可能であ

るという結論を得た。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり，御助言，御激励を頂いた本学大学院工学研究科電子工学専攻の小川達仁氏，小塚謙一氏，さらにコンピューターシミュレーションをおこなうにあたって，種々有益な御指導，御討論を頂いた本学教育学部物理の阪上雅昭助教授に心から厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
- 2) H. Takagi et al., Appl. Phys Lett. 56, 2379 (1990).
- 3) C. Derue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B 48, 11024 (1993).
- 4) S. Sawada, N. Hamada and N. Ookubo, Phys. Rev. B 49, 5236 (1994).
- 5) 伊藤利通，加藤剛久，応用物理 第57巻 第11号 1710 (1992).
- 6) 第41回応用物理学関係連合講演会講演予稿集，No.2, 30p-ZK-14, p.747(1994.3)
- 7) 平成6年度日本物理学会・応用物理学会北陸支部合同講演会講演予稿集, G-6, p.167(1994.11)
- 8) Michael L. Williams and Humphrey J. Maris, Phys. Rev. B 31, 4508 (1985).
- 9) I. Suemune, N. Noguchi, and M. Yamanishi, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L494 (1992).